

Our Ref.:  
KON- 1839

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x  
In re Application of: :  
T. Mori :  
Serial No.: :  
Filed: Concurrently herewith :  
For: PRINTING PLATE MATERIAL :  
: :  
- - - - -x

December 4, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

*Donald C. Lucas*  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
475 Park Avenue South  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. JP2002-360634 filed December 12, 2002.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日  
Date of Application:

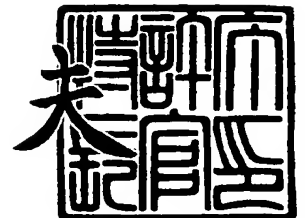
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 2 - 3 6 0 6 3 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 2 - 3 6 0 6 3 4 ]

出      願      人                    コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 1 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 5 7 3 6

6286

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2530357

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00 501  
G03F 7/004 501  
B41N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社内

【氏名】 森 孝博

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷版材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解粗面化処理及び陽極酸化処理が施されたアルミニウム基板上に、印刷機上で現像可能な熱可塑性微粒子と光熱変換色素とを含む画像形成層を有する印刷版材料において、該画像形成層が赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能を有し、かつ該アルミニウム基板が電解粗面化処理を行った後、アルカリ水溶液によるエッチング処理が施されていることを特徴とする印刷版材料。

【請求項 2】 前記アルカリ水溶液によるエッチング量が、 $0.05 \text{ g/m}^2$ 以上、 $2.0 \text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の印刷版材料。

【請求項 3】 前記アルミニウム基板が、前記電解粗面化処理に先立って、機械的粗面化処理が施されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の印刷版材料。

【請求項 4】 前記赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能が、前記光熱変換色素の変色によるものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は印刷版材料に関し、詳しくは、コンピューター・トゥー・プレート（CTP）方式により画像形成が可能な印刷版材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取扱いが容易で、かつ P S 版と同等の印刷適性を有した C T P が求められている。

【0 0 0 3】

特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であって、近赤外～赤外線の波長を有するレーザーで画像記録が可能であり、ダイレクトイメージング（D I）機

能を備えた印刷機に適用可能であるサーマルプロセスレスプレート、また更には、P S 版と同等の使い勝手を有する汎用タイプのサーマルプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

#### 【 0 0 0 4 】

D I 用のサーマルプロセスレスプレートとしては、例えば、アグファ社製の T h e r m o L i t e が挙げられるが、機上現像操作を必要とし、P S 版と同じ印刷機のシーケンスで印刷を開始した場合の刷り出し性が不十分である。また、湿し水とインクとの組み合わせによっては、地汚れを生じる懸念もあり、汎用性が高いとは言い難い。更に、サーマルレーザーでの露光後の検版性が考慮されていないため、露光可視画性をほとんど有していない。

#### 【 0 0 0 5 】

これに対して、汎用のプロセスレスプレートに必要とされるのは、P S 版と何ら印刷条件を変更することなく（もちろん機上現像操作も必要とすることなく）刷り出すことのできる刷り出し性に加えて、P S 版で使用されている汎用の湿し水やインクが使用可能であるという汎用性及び画像記録後の可視画性が求められている。

#### 【 0 0 0 6 】

C T P においては、将来的には検版という作業は行われなくなるとの予想もなされてはいるが、現状の処理工程においては依然として必要とされており、このため、サーマルプロセスレスプレートにおいては、画像記録後の可視画性（以下、露光可視画性ともいう）が、重要な特性の一つとして挙げられる。

#### 【 0 0 0 7 】

サーマルプロセスレスプレートには、画像形成の原理により、大きく分けてアブレーションタイプと熱融着画像層機上現像タイプが存在するが、アブレーションタイプのプレートは記録原理上、感度が低く、また、レーザー露光時に画像形成層の一部が飛散する懸念があるため、露光装置に吸引装置を取り付ける必要がある等の問題がある。

#### 【 0 0 0 8 】

これに対して、熱融着画像層機上現像タイプのプレートは、一般的に感度が高

く、またレーザー露光時に画像形成層が飛散する懸念もないという点でアブレーションタイプよりも有利な方式であると言える。

#### 【0009】

熱融着画像層機上現像タイプとしては、特許第2938397号明細書や特許第2938397号明細書に開示されているような、親水性層もしくはアルミ砂目上に、熱可塑性微粒子と水溶性の結合剤とを含有する画像形成層を形成したものが挙げられる。前述のアグファ社製のThermo Liteはこのタイプのプロセスレスプレートである。

#### 【0010】

熱融着画像層機上現像タイプのプレートでは、画像形成層中に含有する素材によって、機上現像性、つまりは刷り出し性や地汚れといった印刷性能が大きく影響される。特に、光熱変換材として色素を用いたり、可視画性を付与するために色素前駆体や変色色素を用いたりした場合にその影響が顕著となる。

#### 【0011】

これは、色素等がアルミ砂目表面に吸着するなどして、湿し水やインクでは除去しにくい状態となっているためであると考えられる。

#### 【0012】

上記光熱変換剤を用いて刷り出し性や地汚れを改良する方法として、画像通りの露出により画像通りに疎水性及び親水性領域を形成することができる最上層を基板上に含み、画像形成要素の露出によりその光学濃度を変化させることができる赤外吸収色素を含有する平版印刷版が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、親水性表面を有する平版印刷基材上に、スチレンのホモポリマーもしくはコポリマーの熱可塑性粒子及びカルボキシル基を含有する親水性ポリマーを含む画像形成層を有し、この画像形成層又はそれに隣接する層にアニオン性赤外シアニン色素を含有した感熱性画像形成要素が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

#### 【0013】

しかしながら、いずれの方法も、刷り出し性や地汚れを改良するには十分な特性であるとは言い難いのが現状である。また、これらのいずれの方法にも、刷り

出し性や地汚れをアルミ砂目の表面形状を調整することによって改善するという発想については、全く言及されていない。

【0014】

このように、従来の技術では、プロセスレスプレートに十分な刷り出し性、地汚れ及び露光可視画性を付与することが非常に困難である。

【0015】

【特許文献1】

特開平11-240270号公報 (特許請求の範囲)

【0016】

【特許文献2】

特開平11-265062号公報 (特許請求の範囲)

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、機上現像性、地汚れ及び露光可視画性が改良された赤外線レーザー露光により画像記録が可能な印刷版材料を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記の目的は、以下の構成により達成される。

【0019】

1. 電解粗面化処理及び陽極酸化処理が施されたアルミニウム基板上に、印刷機上で現像可能な熱可塑性微粒子と光熱変換色素とを含む画像形成層を有する印刷版材料において、該画像形成層が赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能を有し、かつ該アルミニウム基板が電解粗面化処理を行った後、アルカリ水溶液によるエッチング処理が施されていることを特徴とする印刷版材料。

【0020】

2. 前記アルカリ水溶液によるエッチング量が、 $0.05\text{ g/m}^2$ 以上、 $2.0\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする前記1項記載の印刷版材料。

【0021】

3. 前記アルミニウム基板が、前記電解粗面化処理に先立って、機械的粗面化処理が施されていることを特徴とする前記1または2項に記載の印刷版材料。

【0022】

4. 前記赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能が、前記光熱変換色素の変色によるものであることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【0023】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の印刷版材料は、電解粗面化処理され、かつ陽極酸化処理されたアルミニウム基板上に、熱可塑性微粒子と光熱変換色素とを含む印刷機上で現像可能な画像形成層を有した印刷版材料において、該画像形成層が赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能を有し、かつ、アルミニウム基板が電解粗面化された後にアルカリ水溶液でエッチング処理されていることを特徴とする。

【0024】

本発明の印刷版材料に用いることのできるアルミニウム基板（以下、単に基板ともいう）としては、純アルミニウムおよびアルミニウム合金よりなる基板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムとの合金が用いられる。

【0025】

アルミニウム基板は、電解粗面化処理に先立って、アルミニウム表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理にアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理にアルカリ水溶液を用いた場合には、燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和



処理の次に電解粗面化を行う場合は、中和に使用する酸を電解粗面化に使用する酸に合わせることを特に好ましい。

#### 【 0 0 2 6 】

基板の電解粗面化処理は、公知の方法に従って行うが、その前処理として、適度な処理量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜くみあわせた粗面化処理を行なってもかまわないが、特に機械的粗面処理を施すことが好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明において、化学的粗面化としては、脱脂処理と同様に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には燐酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電解粗面化を行う場合は、中和に使用する酸を電解粗面化に使用する酸に合わせることを特に好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

機械的粗面化処理方法は、特に限定されないが、例えば、ブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

ブラシ研磨としては、例えば、毛径 0. 2 ～ 1 mm のブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、基板表面に押しつけて粗面化を行う。また、ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、基板表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。

#### 【 0 0 3 0 】

研磨材としては、例えば、火山灰、アルミナ、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものが挙げられ、その粒度は # 2 0 0 ～ # 3 0 0 0 、好ましくは # 4 0 0 ～ # 2 0 0 0 、さらに好ましくは # 6 0 0 ～ # 1 0 0 0 である。

#### 【 0 0 3 1 】

次いで、機械的に粗面化された基板は、基板の表面に食い込んだ研磨材、アルミニウム屑等を取り除いたり、ピット形状をコントロールしたりするため、酸ま

たはアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッチングすることが好ましい。酸としては、例えば硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等が含まれ、アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の各水溶液が用いられる。これらの中でもアルカリ水溶液を用いるのが好ましい。

#### 【0032】

本発明においては、基材を#400よりも細かい粒度の研磨材を用いて機械的粗面化処理を行い、かつ機械的粗面化処理の後にアルカリ水溶液によるエッチング処理を行うことで、機械的粗面化処理による入り組んだ粗面化構造を、滑らかな凹凸構造の表面とすることができる。このため、本発明に係る画像形成層を設けた際にも、機上現像性を損なうことなく数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の比較的長波長のうねりを形成することができ、これに後述する電解粗面化処理を加えることで、印刷性能が良好で、かつ、耐刷性向上にも寄与するアルミニウム基板とすることができる。また、電解粗面化処理時の電気量を低減することもでき、コストダウンにもつながる。なお、上記アルカリ水溶液で浸漬処理を行った場合には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

#### 【0033】

本発明に係る電解粗面化処理は、一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行うものである。酸性電解液としては、通常の電解粗面化法に用いられるものが使用できるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましく、本発明においては塩酸系電解液を用いるのが特に好ましい。

#### 【0034】

電解に使用する電源波形は、矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。また、特開平10-869号公報に開示されているような分割電解粗面化処理も好ましく用いることができる。

#### 【0035】

硝酸系電解液を用いての電解粗面化において、印加される電圧は1～50Vが好ましく、5～30Vが更に好ましい。電流密度（ピーク値）は、10～200

$A/dm^2$ が好ましく、 $20 \sim 150 A/dm^2$ が更に好ましい。

【0036】

電気量は、全処理工程を合計して $100 \sim 2000 C/dm^2$ 、好ましくは $200 \sim 1500 C/dm^2$ 、より好ましくは $200 \sim 1000 C/dm^2$ である。

【0037】

処理温度は $10 \sim 50^\circ C$ が好ましく、 $15 \sim 45^\circ C$ が更に好ましい。硝酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。

【0038】

電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蓚酸等を加えることができる。

【0039】

塩酸系電解液を用いての電解粗面化において、印加される電圧は $1 \sim 50 V$ が好ましく、 $5 \sim 30 V$ が更に好ましい。電流密度（ピーク値）は、 $10 \sim 200 A/dm^2$ が好ましく、 $20 \sim 150 A/dm^2$ が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、 $100 \sim 2000 C/dm^2$ が好ましく、 $200 \sim 1000 C/dm^2$ が更に好ましい。温度は、 $10 \sim 50^\circ C$ が好ましく、 $15 \sim 45^\circ C$ が更に好ましい。塩酸濃度は $0.1 \sim 5$ 質量%が好ましい。

【0040】

電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、燐酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蓚酸等を加えることができる。

【0041】

本発明においては、電解粗面化処理された基板は、次いで、表面のスマット等を取り除いたり、ピット形状をコントロールしたりする等のために、アルカリの水溶液に浸漬して表面のエッチングを行うことが一つの特徴である。

【0042】

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の各水溶液を用いることができる。

【0043】

アルカリ水溶液によるエッチング処理を行うことで、本発明の画像形成層を設

けた際の刷り出し性や地汚れが非常に良好となる。

#### 【0044】

また、公知の電解粗面化処理方法の一方法として、電解粗面化処理後のエッチング処理を、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、燐酸、硝酸、塩酸等の酸で行う方法も公知であるが、エッチングを酸で行った場合には、本発明の画像形成層を設けた際の刷り出しが劣化し、また、地汚れを生じるようになるため好ましくない。

#### 【0045】

アルカリ水溶液を用いることによる効果に関する明確なメカニズムは明らかではないが、電解粗面化処理における基板表面の極微細な凹凸形状が、アルカリによるエッチングと酸によるエッチングでは異なっており、アルカリによるエッチングを行った場合には、極わずかなエッチング量の段階においても、微細な凹凸構造を滑らかに溶解する効果があり、画像形成層中の汚れ起因となる成分、特に、後述する本発明に係る光熱変換色素や可視画性付与のための素材が、機上現像によって除去されやすくなるためであると考察している。

#### 【0046】

アルカリ水溶液によるエッチング量としては、 $0.05\text{ g/m}^2$ 以上、 $2.0\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましい。 $0.05\text{ g/m}^2$ 以上であれば、表面のスマットを十分に除去することができ、また、 $2.0\text{ g/m}^2$ 以下であれば電解粗面化処理により形成された微細なピット構造が滑らかに溶解され、耐刷性が改良される。

#### 【0047】

アルカリ水溶液で浸漬処理を行った後には、燐酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に陽極酸化処理を行う場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが、特に好ましい。

#### 【0048】

本発明に係る基材は、上記で説明した各粗面化処理に引き続き、陽極酸化処理を行う。

#### 【0049】

本発明で用いることのできる陽極酸化処理の方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いることができ、陽極酸化処理により基板上には酸化皮膜が形成される。

#### 【0050】

本発明において、陽極酸化処理には、硫酸および／またはリン酸等を10～50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度1～10 A/dm<sup>2</sup>で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1、412、768号に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3、511、661号に記載されているリン酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

#### 【0051】

陽極酸化処理された基板は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等の公知の方法を用いて行うことができる。

#### 【0052】

また、陽極酸化処理された基板は、適宜、上記封孔処理以外の表面処理を行うこともできる。表面処理としては、ケイ酸塩処理、リン酸塩処理、各種有機酸処理、PVP A処理といった公知の処理が挙げられる。また、特開平8-314157号に記載の炭酸水素塩を含有する水溶液による処理や、炭酸水素塩を含有する水溶液による処理に続けてクエン酸のような有機酸処理を行ってもよい。

#### 【0053】

次いで、本発明に係る画像形成層について説明する。

本発明に係る画像形成層は、印刷機上で現像可能な熱可塑性微粒子と光熱変換色素とを含み、かつ、赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能を有する。

#### 【0054】

本発明に用いることのできる熱可塑性微粒子は、下記のような熱溶融性微粒子および熱融着性微粒子を含むものである。また、熱可塑性微粒子中に、後述する光熱変換色素を相溶させるか、または分散させて複合化させた微粒子も好ましく用いることができる。

**【0055】****(熱溶融性微粒子)**

本発明に用いられる熱溶融性微粒子とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。物性としては、軟化点40℃以上、120℃以下、融点60℃以上、150℃以下であることが好ましく、軟化点40℃以上、100℃以下、融点60℃以上、120℃以下であることが更に好ましい。融点が60℃未満では保存性が問題となり、また融点が150℃よりも高い場合はインク着肉感度が低下する。

**【0056】**

本発明において使用可能な素材としては、例えば、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量800から10000程度のものであり、また乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させるため、これらのワックスにステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロンーインデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。これらの中でも、ポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的低く、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。また、これらの素材は潤滑性を有するため、印刷版材料の表面に剪断力が加えられた際のダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性が向上する。

**【0057】**

また、熱溶融性微粒子は水媒体中に分散可能であることが好ましく、その平均

粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、熱溶融性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。また、熱溶融性微粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ を超える場合には、解像度が低下するため好ましくない。

#### 【0058】

また、熱溶融性微粒子は、内部と表層とで組成が連続的に変化していても、あるいは異なる素材で被覆されていたりしてもよい。被覆方法は、公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

#### 【0059】

画像形成層における熱溶融性微粒子の含有量は、画像形成層全質量の $1 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 80$ 質量%がさらに好ましい。

#### 【0060】

(熱融着性微粒子)

本発明で用いることのできる熱融着性微粒子としては、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、この熱可塑性疎水性高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、 $10,000 \sim 1,000,000$ の範囲であることが好ましい。

#### 【0061】

高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン (共) 重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート (2-エチルヘキシルアクリレート) 共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート (N-メチロールアクリルアミド) 共重合体、ポリアクリロ

ニトリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル(共)重合体、酢酸ビニル-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。また、特開2002-251005号に記載の窒素を0.1質量%より多く含む疎水性ポリマー粒子も好ましく用いることができる。

#### 【0062】

高分子重合体微粒子は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に、溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法や、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散した後、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。また、上記いずれの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤あるいは安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

#### 【0063】

熱可塑性微粒子は、水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは0.1~3.0 $\mu$ mである。平均粒径が0.01 $\mu$ mよりも小さい場合、熱溶融性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。また、熱溶融性微粒子の平均粒径が10 $\mu$ mを超える場合には、解像度が低下する。

#### 【0064】



また、熱可塑性微粒子は内部と表層とで組成が連続的に変化していたり、あるいは異なる素材で被覆されていたりしてもよく、被覆方法としては、公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

#### 【0065】

画像形成層における熱可塑性微粒子の含有量としては、画像形成層全質量の1～90質量%が好ましく、5～80質量%がさらに好ましい。

#### 【0066】

(光熱変換色素)

本発明では、光熱変換色素としては、公知の化合物を用いることができ、例えば、一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体染料などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の各化合物が挙げられ、これらは一種又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0067】

また、特開平11-240270号、特開平11-265062号、特開2000-309174号、特開2002-49147号、特開2001-162965号、特開2002-144750号、特開2001-219667号に記載の化合物も好ましく用いることができる。

#### 【0068】

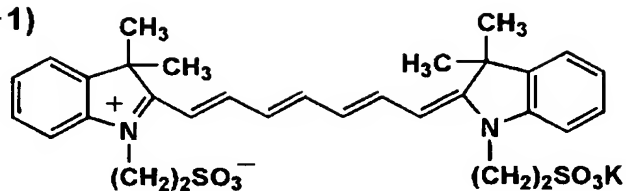
本発明に係る画像形成層で用いる光熱変換色素としては、特に水溶性の赤外吸収色素が好ましく、以下にその具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるも

のではない。

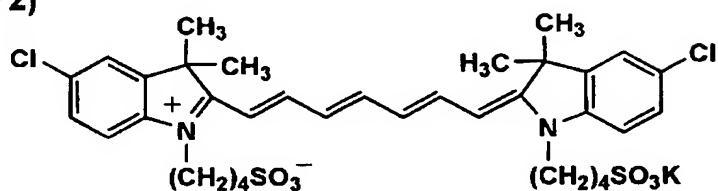
【0069】

【化1】

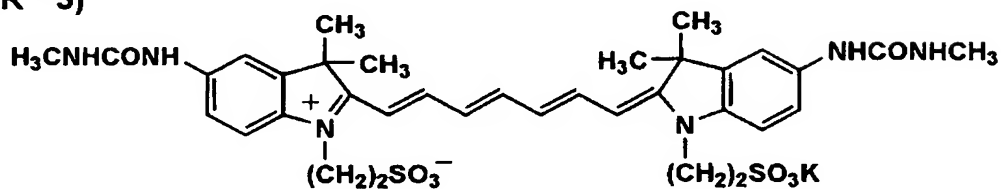
(IR-1)



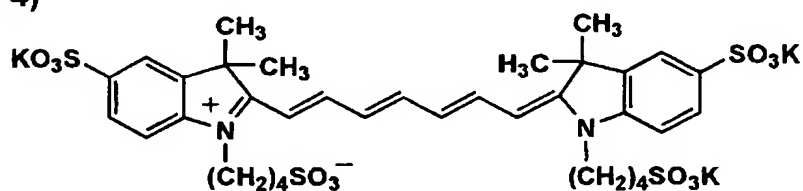
(IR-2)



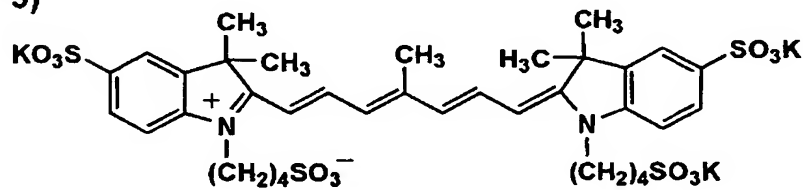
(IR-3)



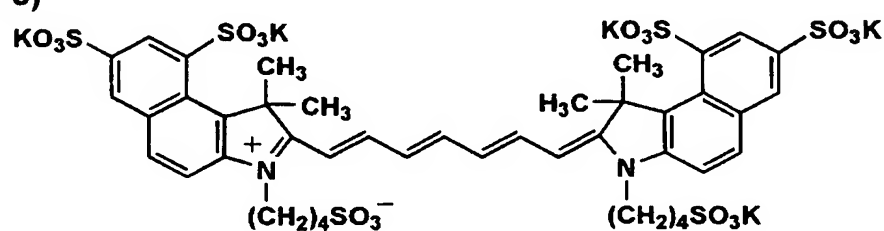
(IR-4)



(IR-5)



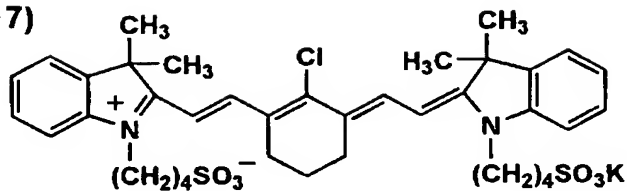
(IR-6)



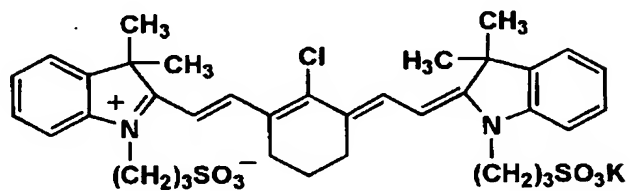
【0070】

【化2】

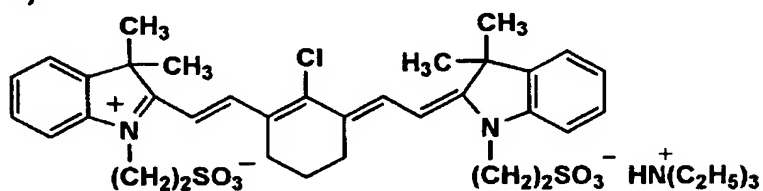
(IR-7)



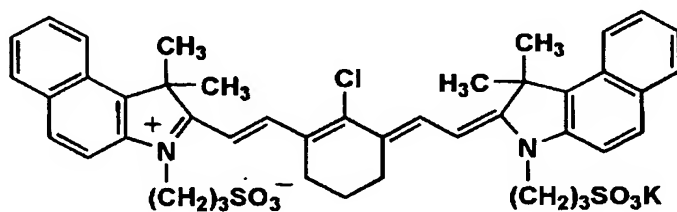
(IR-8)



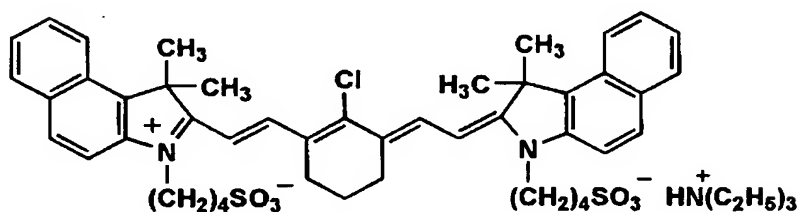
(IR-9)



(IR-10)

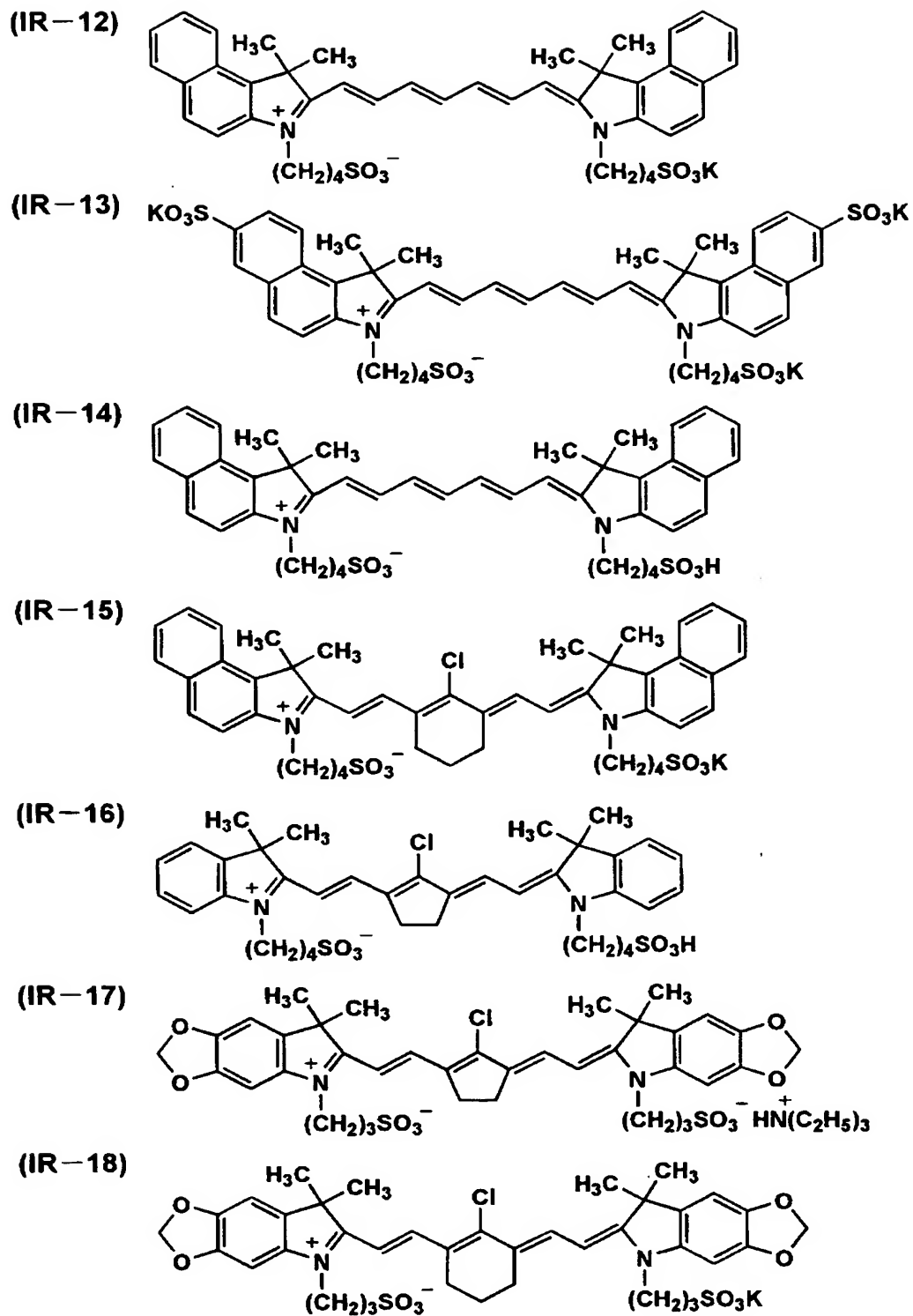


(IR-11)



【0071】

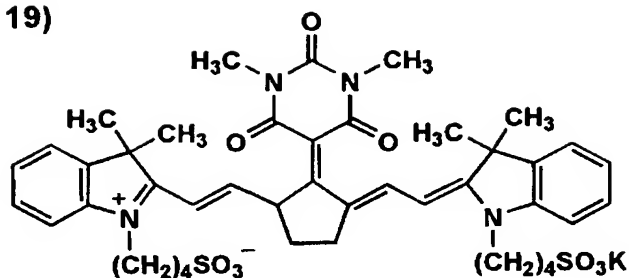
【化 3】



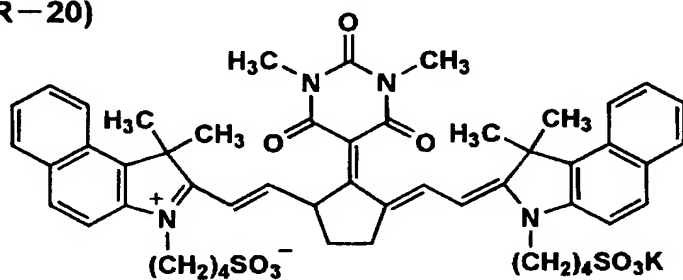
【0072】

## 【化 4】

(IR-19)



(IR-20)

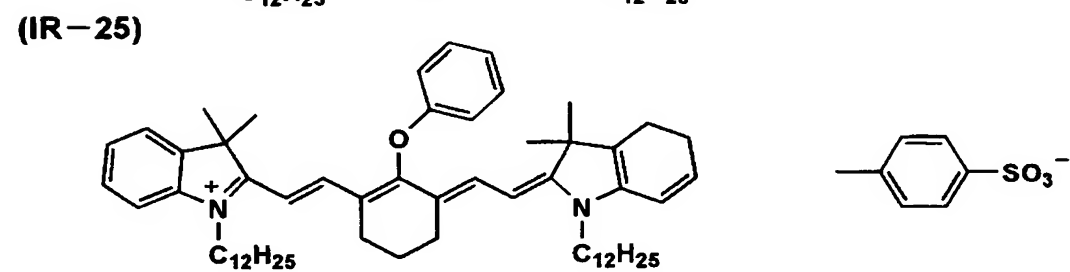
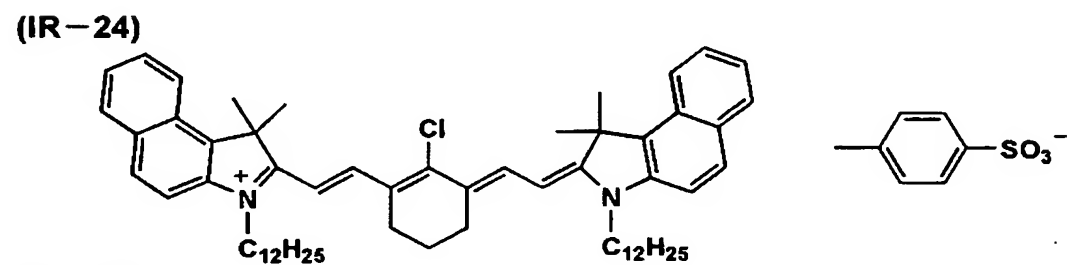
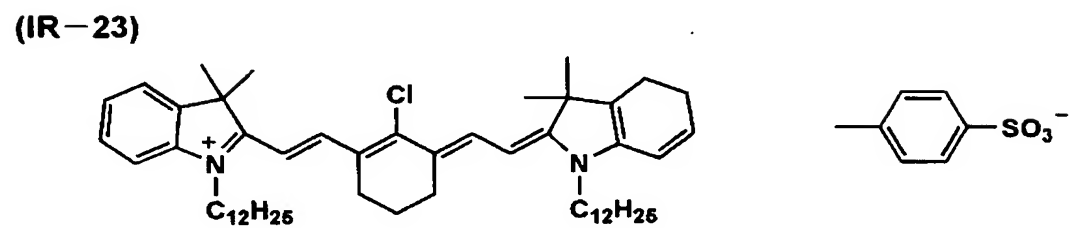
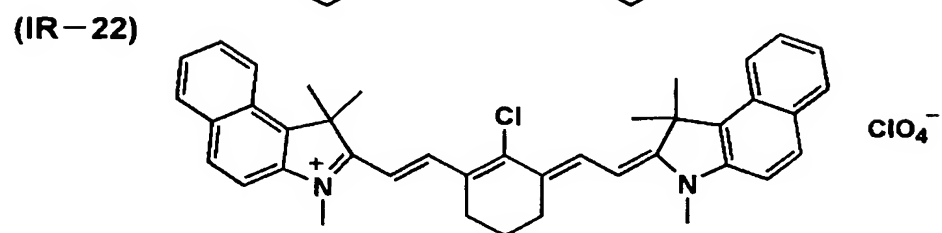
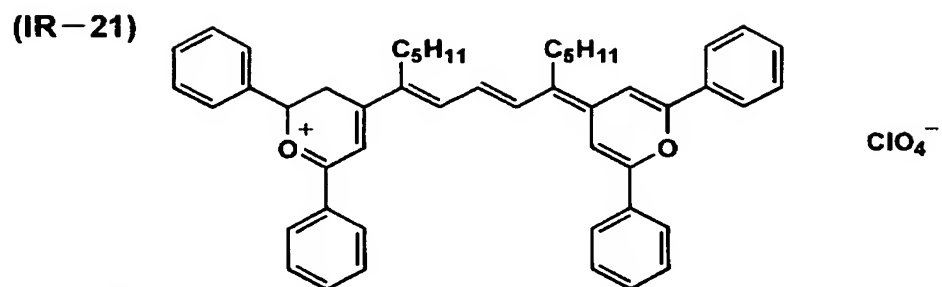


## 【0073】

また、光熱変換色素が熱溶融性微粒子中に含有される場合、好ましい光熱変換色素としては、親油性の色素がより好ましく、例えば、以下の染料を挙げることができる。

## 【0074】

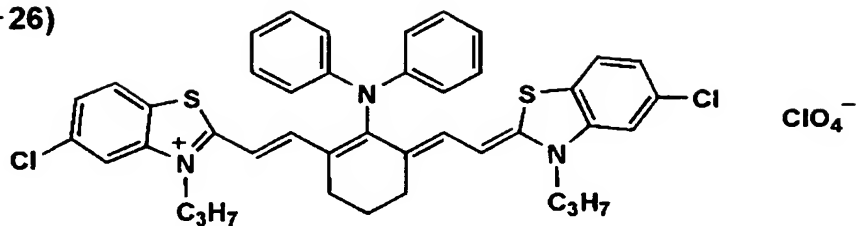
【化 5】



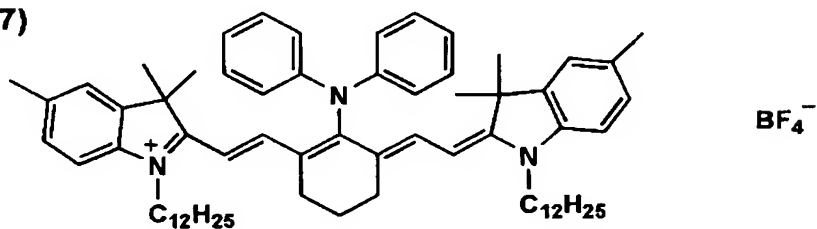
【0075】

【化 6】

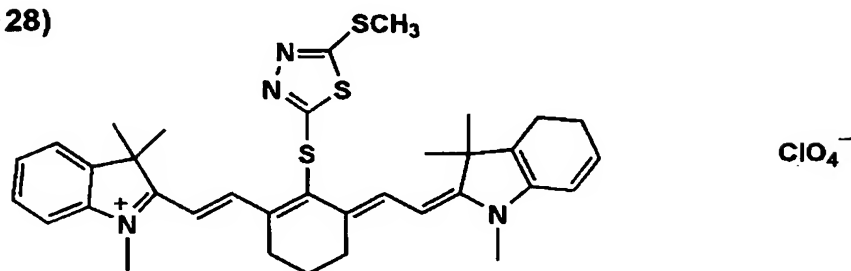
(IR-26)



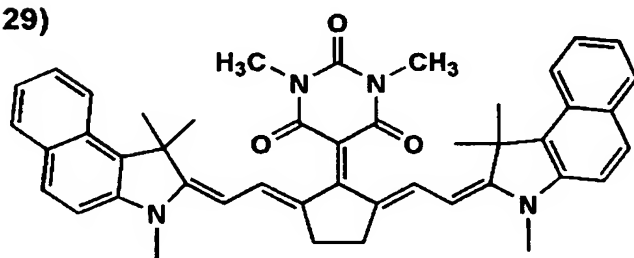
(IR-27)



(IR-28)

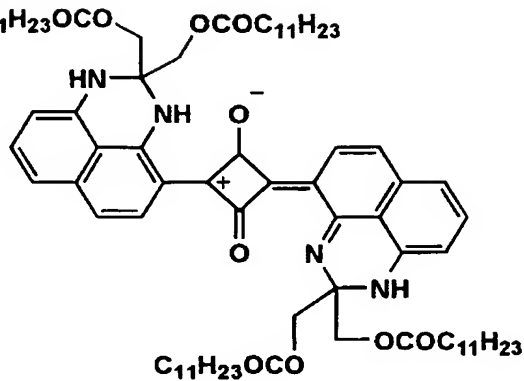


(IR-29)

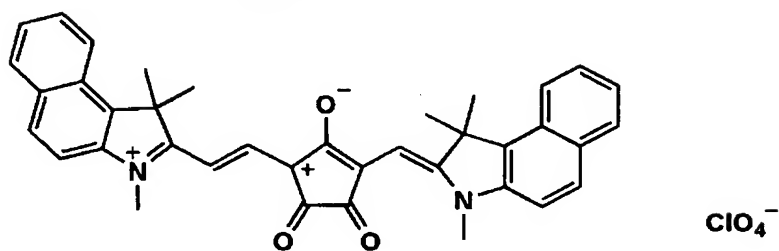


【0076】

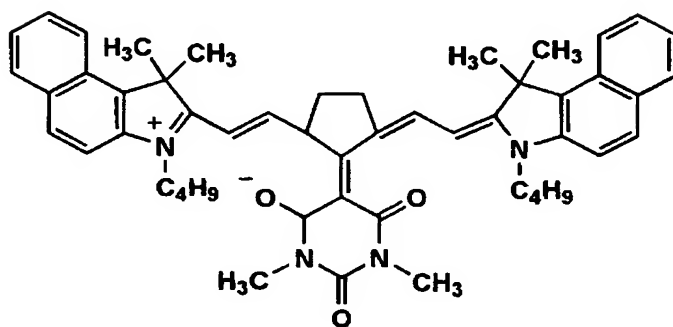
【化7】

(IR-30)  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OCO}$ 

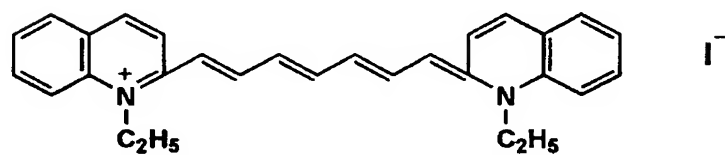
(IR-31)



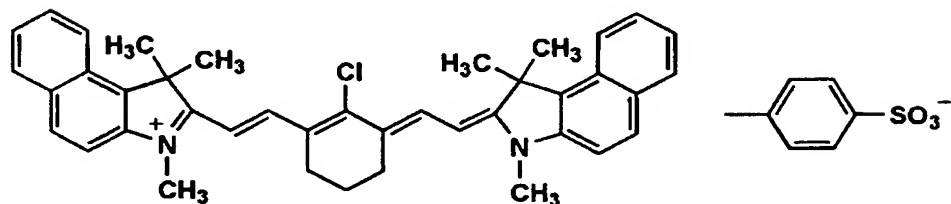
(IR-32)



(IR-33)



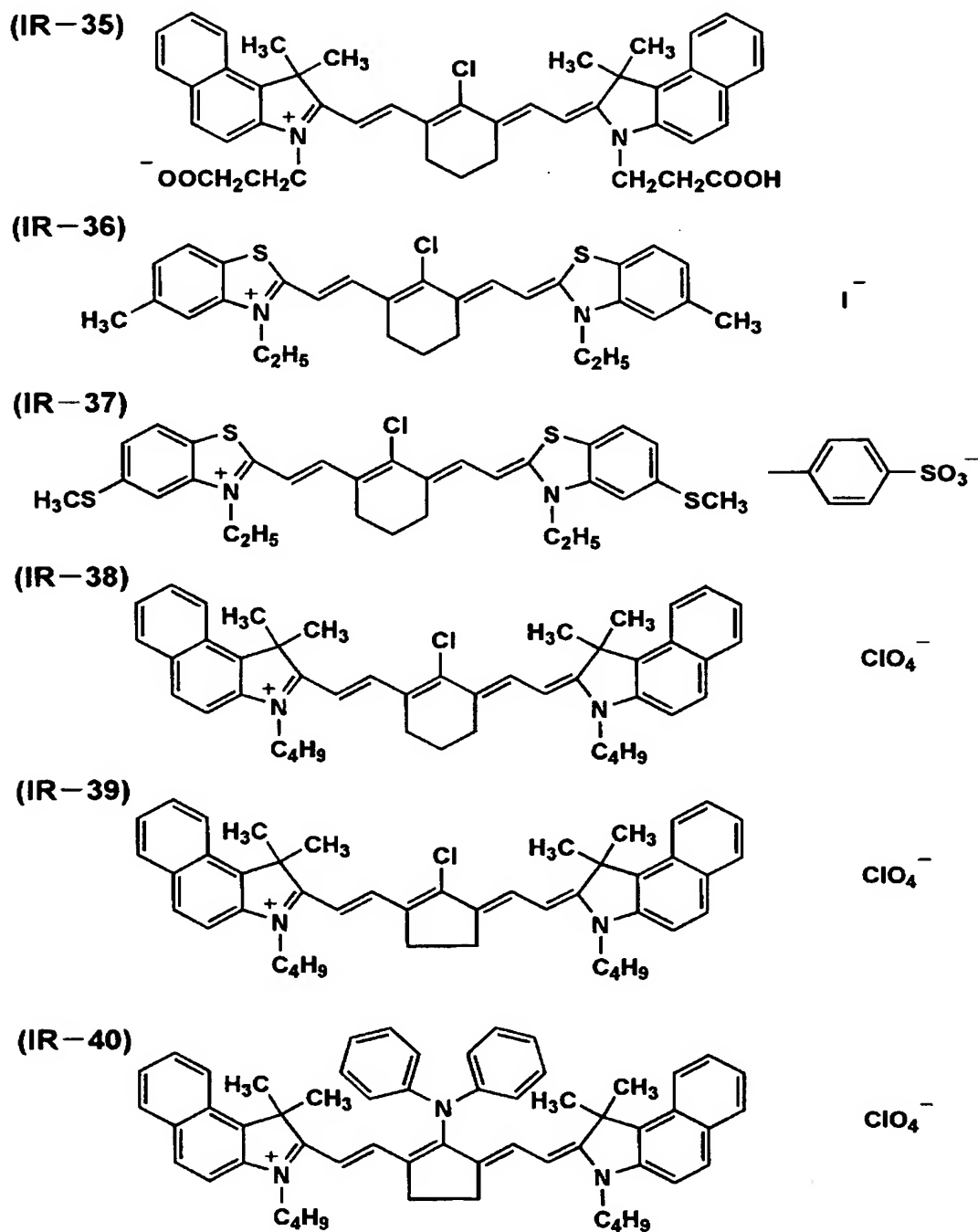
(IR-34)



【0077】



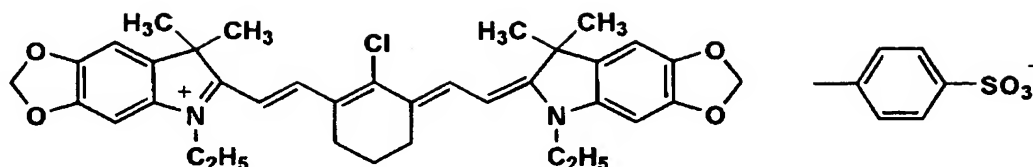
【化 8】



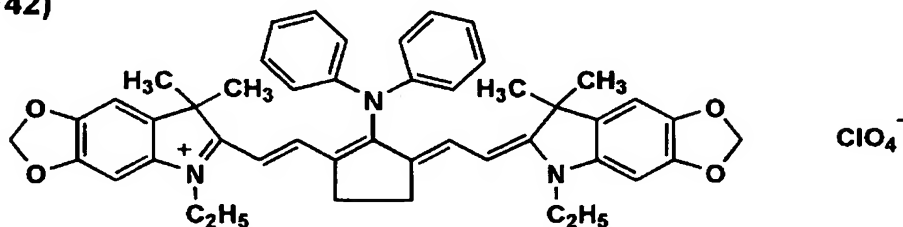
【0078】

## 【化9】

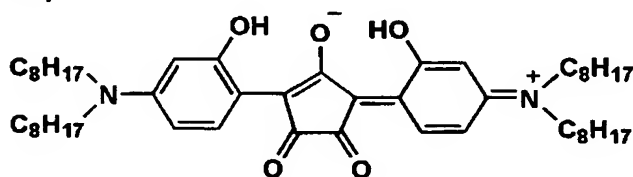
(IR-41)



(IR-42)



(IR-43)



## 【0079】

本発明においては、光熱変換色素自体が露光によって変色し、画像形成層の色相を変化させ、露光部と未露光部との識別性、つまりは露光可視画性を発現することが好ましい態様のひとつであるため、光熱変換色素が熱により褪色したり、酸や塩基によって変色したりする機能を有することが好ましい。このような光熱変換色素としては、特開平11-240270号に記載の化合物を挙げることができるが、上記のような機能を発現すればどのような化合物であってもかまわないものである。

## 【0080】

(その他の光熱変換材)

本発明においては、光熱変換色素に加えて、それ以外の光熱変換材を併用することも可能である。好ましく用いられる光熱変換材としては、カーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。

## 【0081】

カーボンとしては、特にファーネスブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度 ( $d_{50}$ ) は  $100\text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $50\text{ nm}$  以下であることが更に好ましい。グラファイトとしては、粒径が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100\text{ nm}$  以下、更に好ましくは  $50\text{ nm}$  以下の微粒子を使用することができる。また、金属としては、粒径が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100\text{ nm}$  以下、更に好ましくは  $50\text{ nm}$  以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。形状としては、球状、片状、針状等いずれの形状でも良いが、特にコロイド状金属微粒子 ( $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  等) が好ましい。

## 【0082】

また、金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。前者としては、黒色酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) や、前述の二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。後者としては、例えば、 $\text{Sb}$  をドーピングした  $\text{SnO}_2$  ( $\text{ATO}$ )、 $\text{Sn}$  を添加した  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $\text{ITO}$ )、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  を還元した  $\text{TiO}$  (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック) などが挙げられる。また、これらの金属酸化物で芯材 ( $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$  等) を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $100\text{ nm}$  以下、更に好ましくは  $50\text{ nm}$  以下である。

## 【0083】

これらの光熱変換素材のうち、二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられ、具体的には、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Ba}$  から選ばれる二種以上の金属からなる複合金属酸化物である。これらについては、特開平 8-27393 号公報、特開平 9-25126 号公報、特開平 9-237570 号公報、特開平 9-241529 号公報、特開平 10-231441 号公報等に記載されている方法により製造することができる。

## 【0084】

本発明に用いる複合金属酸化物としては、特に  $\text{Cu}-\text{Cr}-\text{Mn}$  系または  $\text{Cu}$

—Fe—Mn系の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu—Cr—Mn系の場合には、6価クロムの溶出を低減させるために、特開平8-27393号公報に開示されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、すなわち光熱変換効率が良好である。

#### 【0085】

これらの複合金属酸化物は、平均1次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、平均1次粒子径が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。平均1次粒子径を $1\mu\text{m}$ 以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均1次粒子径を $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ の範囲とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となる。ただし、添加量に対する光熱変換能は、粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。したがって、これらの複合金属酸化物粒子は、画像形成層塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液（ペースト）としておくことが好ましい。平均1次粒子径が $0.01$ 未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には、適宜分散剤を使用することができる。分散剤の添加量は、複合金属酸化物粒子に対して $0.01\sim 5.0$ 質量%が好ましく、 $0.1\sim 2.0$ 質量%がより好ましい。

#### 【0086】

（露光可視画機能を付与する素材）

本発明において、画像形成層に露光可視画機能を付与する素材としては、公知の下記の化合物（組み合わせ）を挙げることができる。

#### 【0087】

1：電子供与性染料前駆体と電子受容性顕色剤

2：酸またはラジカルで変色する色素と酸発生剤またはラジカル発生剤

上記1項に係る化合物としては、下記のような素材が挙げられる。

#### 【0088】

〈電子供与性染料前駆体〉

電子供与性染料前駆体としては、感熱記録紙に用いられる公知の素材、例えば、クリスタルバイオレットラクトンに代表されるトリアリルメタン系、ロイコオ

ーラミン等のジフェニルメタン系、スピロピラン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系、カリバゾリルメタン系などの各種化合物が挙げられる。また、特開平6-210947に記載されている一般式(I)で示される化合物も使用することができる。

#### 【0089】

電子供与性染料前駆体は、画像形成層中に粒子形態で存在することが好ましく、粒子径としては、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

#### 【0090】

電子供与性染料前駆体粒子は、分散剤とともにサンドグライNDER等公知の方法で湿式分散することで、水分散体の形態で得ることができる。用いることのできる分散剤としては、公知の界面活性剤（ノニオン系、アニオン系）およびまたは水溶性高分子を用いることができる。水溶性高分子の中でも、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、2-エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダを好ましく用いることができる。

#### 【0091】

##### 〈電子受容性顕色剤〉

電子受容性顕色剤も同様に、感熱記録紙で用いられる特開平6-99663号、特開平7-52551号、特開平8-258420号に記載されているような公知の素材を好ましく用いることができ、例えば、フェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸およびその金属塩、オキシエステル等の酸性物質を好ましく用いることができる。具体的には、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名ビスフェノールA)、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジクロロフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロ

キシフェニル) ブタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) -2-メチル-ペンタン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) -2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス (4'-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 4-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アリル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (p-ヒドロキシフェニル) 酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類、3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3- $\alpha$ - $\alpha$ -ジメチルベンジルサリチル酸、4-( $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシ) サリチル酸等のサリチル酸誘導体、またはその多価金属塩 (特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい)、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 $\beta$ -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル) エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシジフェニルスルホン等のフェノール類が挙げられるが、これに限られるものではない。

#### 【0092】

電子受容性顔色剤としては、融点が50～300℃であることが好ましく、100～200℃であることがさらに好ましい。

#### 【0093】

また、電子供与性染料前駆体と同様に、電子受容性顔色剤も粒子形態で存在することが好ましく、上記と同様の方法で分散することができる。

#### 【0094】

上記2項に係る化合物としては、下記のような素材が挙げられる。

〈酸発生剤またはラジカル発生剤〉

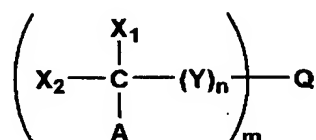
本発明において、熱によって酸又はラジカルを発生する化合物としては、ハロ

メチル化合物が好ましく、可視領域（400～700 nm）において実質的に吸収を有することなく、熱によって酸又はラジカルを発生するハロメチル化合物が好ましく、更に好ましくは下記一般式（1）または（2）で表される化合物であり、特に、これらの中でも熱によって酸又はラジカルを発生するトリハロメチル化合物が好ましい。

【0095】

【化10】

一般式(1)



【0096】

上記一般式（1）において、 $X_1$ 及び $X_2$ はハロゲン原子を表わし、 $Y$ は $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2-O-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、 $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-SCO-$ 、 $-SCOO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C(Z_1)(Z_2)-$ 、アルキレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環基並びにこれらの基を組合せて形成される2価の連結基を表わし、 $R_{11}$ は水素原子、アルキル基または $R_{12}$ を表わし、 $R_{12}$ は $-(Y)_n-C(X_1)(X_2)(A)$ を表す。 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、水素原子または電子吸引性基を表わす。但し、 $Z_1$ 及び $Z_2$ が同時に水素原子であることはない。 $A$ は水素原子、ハロゲン原子または電子吸引性基を表わし、 $Q$ はヘテロ環基、芳香族基または脂肪族基を表わす。ただし、 $Y$ が $-SO-$ の場合、 $Q$ は芳香族基又はN以外のヘテロ原子を少なくとも1つ有する芳香族ヘテロ5員環基またはピリジン環基を表わす。また、 $m$ は3または4を表し、 $n$ は1～20の整数を表す。

【0097】

上記 $X_1$ 及び $X_2$ で表されるハロゲン原子は、互いに同一でも異なってもよいフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、より好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に

好ましくは臭素原子である。また、Yとして好ましいのは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、またはこれらの基を組み合わせで形成した2価の基である。nは上記の範囲の整数を表すが、好ましくは1である。また、 $\text{R}_{11}$ は上記の基を表すが、好ましくは水素原子である。また、 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ が表す電子吸引性基として好ましいものは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.01以上の置換基であり、より好ましくは0.1以上の置換基である。

#### 【0098】

ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。

#### 【0099】

当該電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma_p$ 値：0.29）、トリクロロメチル基（ $\sigma_p$ 値：0.33）、トリフルオロメチル基（ $\sigma_p$ 値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$ 値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$ 値：0.78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$ 値：0.72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$ 値：0.50）、ベンゾイル基（ $\sigma_p$ 値：0.43））、エチニル基（ $\sigma_p$ 値：0.09）、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$ 値：0.45）、フェノキシカルボニル基（ $\sigma_p$ 値：0.45））、カルバモイル基（ $\sigma_p$ 値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$ 値：0.57）などが挙げられる。

#### 【0100】

$\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ として好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基であり、ハロゲン原子の中でも、好ましいのは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましいのは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましいのは臭素原子である。

#### 【0101】



また、Aで表される電子吸引性基として好ましいのは、ハメットの置換基定数  $\sigma_p$  値が0.01以上の置換基であり、より好ましいのは  $\sigma_p$  値が0.1以上の置換基である。

#### 【0102】

当該電子吸引性基としては、例えば、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma_p$  値：0.29）、トリクロロメチル基（ $\sigma_p$  値：0.33）、トリフルオロメチル基（ $\sigma_p$  値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$  値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$  値：0.78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基（ $\sigma_p$  値：0.72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$  値：0.50）、ベンゾイル基（ $\sigma_p$  値：0.43））、エチニル基（ $\sigma_p$  値：0.09）、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma_p$  値：0.45）、フェノキシカルボニル基（ $\sigma_p$  値：0.45））、カルバモイル基（ $\sigma_p$  値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma_p$  値：0.57）などが挙げられ、また、ハロゲン原子の  $\sigma_p$  値としては、フッ素原子（ $\sigma_p$  値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$  値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$  値：0.18）であり、これらも好ましく用いることができる。

#### 【0103】

上記Aとして、好ましいのは電子吸引性基であり、より好ましいのはハロゲン原子、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基であり、特に好ましいのはハロゲン原子である。ハロゲン原子の中でも、好ましいのは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましいのは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましいのは、臭素原子である。

#### 【0104】

Qは脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。但し、Yが-SO-の時、QはN以外のヘテロ原子を少なくとも1つを有する芳香族ヘテロ5員環基またはピリジン環を表す。これらの環はさらに他の環と縮合していてもよい。

#### 【0105】

N以外のヘテロ原子を少なくとも1つ有する芳香族ヘテロ5員環基の具体例としては、チアゾール、オキサゾール、チオフエン、フラン、ピロール、チアジアゾール、オキサジアゾール、チアトリアゾール、オキサトリアゾールが挙げられるが、Qとして好ましいのは、チアジアゾール環、ピリジン環、キノリン環である。

#### 【0106】

Qで表される脂肪族基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基（好ましいのは炭素数1～30、より好ましいのは炭素数1～20、更に好ましいのは炭素数1～12であり、例えば、メチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の各基が挙げられる。）、アルケニル基（好ましいのは炭素数2～30、より好ましいのは炭素数2～20、更に好ましいのは炭素数2～12であり、例えば、ビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニル等の各基が挙げられる。）、アルキニル基（好ましいのは炭素数2～30、より好ましいのは炭素数2～20、更に好ましいのは炭素数2～12であり、例えばプロパルギル、3 -ペンテニル等の各基が挙げられる。）であり、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、オキシカルボニルアミノ基又はウレイド基などがある。Qで表される脂肪族基として好ましいのはアルキル基であり、より好ましいのは鎖状アルキル基である。

#### 【0107】

Qで表される芳香族基としては、好ましいのは炭素数6～30の単環または二環のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）であり、より好ましいのは炭素数6～20のフェニル基、更に好ましいのは6～12のフェニル基である。アリール基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、カルボキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、オキシカルボニルアミノ基又はウレイド基などがある。

#### 【0108】

Qで表されるヘテロ環基は、N、O又はS原子の少なくとも一つを含む3ない

し 10 員の飽和若しくは不飽和のヘテロ環であり、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環基として好ましいのは、5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましいのは窒素原子を含む 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましいのは窒素原子を 1 ないし 2 原子含む 5 ないし 6 員の芳香族ヘテロ環基である。

#### 【0109】

ヘテロ環の具体例としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルフォリン、チオフエン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニンの各基であり、より好ましいのはトリアジン、キノリン、チアジアゾール、ベンズチアゾール、オキサジアゾールの各基であり、特に好ましいのは、ピリジン、キノリン、チアジアゾール、オキサジアゾールの各基である。Qとして好ましいのは、芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0110】

mは3又は4を表すが、好ましくは3である。Qが脂肪族基の場合は分子全体のハロゲン原子の個数は6以上10未満が好ましいが、より好ましいのは6である。

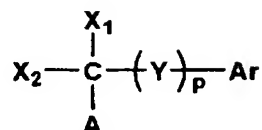
#### 【0111】

次に、一般式(2)について説明する。

#### 【0112】

## 【化 11】

## 一般式(2)



## 【0113】

一般式(2)において、 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ はハロゲン原子を表わし、 $\text{Y}$ は $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{SCO}-$ 、 $-\text{SCOO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{Z}_1)(\text{Z}_2)-$ 、アルキレン基、アリーレン基または2価のヘテロ環基並びにこれらの基を組合せて形成される2価の連結基を表わし、 $\text{R}_{11}$ は水素原子、アルキル基または $\text{R}_{12}$ を表わし、 $\text{R}_{12}$ は $-(\text{Y})_p-\text{C}(\text{X}_1)(\text{X}_2)(\text{A})$ を表す。 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ は、水素原子又は電子吸引性基を表す。但し、 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ は同時に水素原子であることはない。 $\text{A}$ は水素原子、ハロゲン原子または電子吸引性基を表わし、 $\text{Ar}$ はアリール基、脂肪族基またはヘテロ環基を表わし、 $p$ は0または1を表す。

## 【0114】

上記 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 、及び $\text{A}$ は一般式(1)に記載のものと同義である。 $\text{Y}$ は上記の基を表し、 $\text{Y}$ として好ましいのは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{Z}_1)(\text{Z}_2)-$ であり、より好ましいのは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_{11})-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{C}(\text{Z}_1)(\text{Z}_2)-$ である。 $\text{R}_{11}$ は上記の基を表すが、好ましくは水素原子である。 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ は水素原子又は電子吸引性基を表すが、 $\text{Z}_1$ および $\text{Z}_2$ は同時に水素原子であることはない。

## 【0115】

この場合の電子吸引性基として好ましいのは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.01以上の置換基であり、より好ましいのは0.1以上の置換基である。

## 【0116】

好ましい電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma p$  値：0.06）、塩素原子（ $\sigma p$  値：0.23）、臭素原子（ $\sigma p$  値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma p$  値：0.18））、トリハロメチル基（トリブロモメチル（ $\sigma p$  値：0.29）、トリクロロメチル基（ $\sigma p$  値：0.33）、トリフルオロメチル基（ $\sigma p$  値：0.54））、シアノ基（ $\sigma p$  値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma p$  値：0.78）、脂肪族・アリアルもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma p$  値：0.72））、脂肪族・アリアルもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma p$  値：0.50）、ベンゾイル基（ $\sigma p$  値：0.43））、エチニル基（ $\sigma p$  値：0.09）、脂肪族・アリアルもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル（ $\sigma p$  値：0.45）、フェノキシカルボニル（ $\sigma p$  値：0.45））、カルバモイル基（ $\sigma p$  値：0.36）、スルファモイル基（ $\sigma p$  値：0.57）などが挙げられる。

#### 【0117】

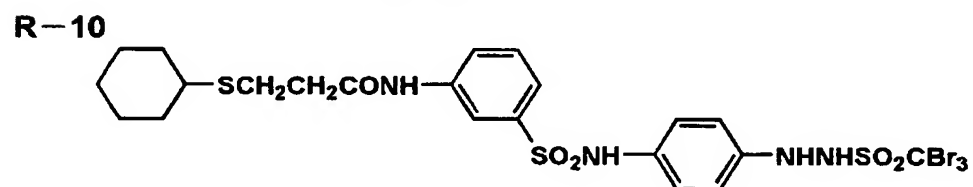
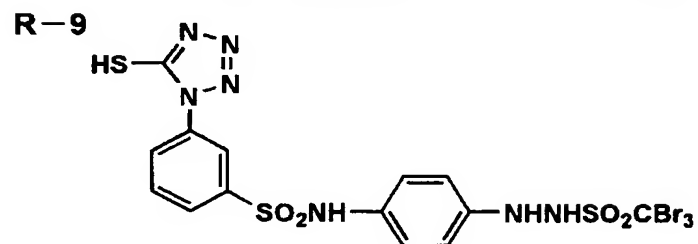
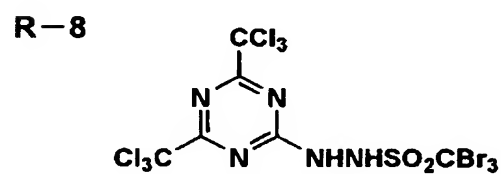
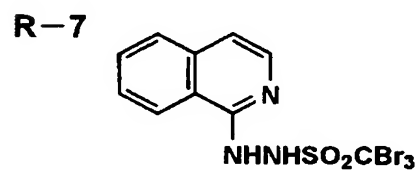
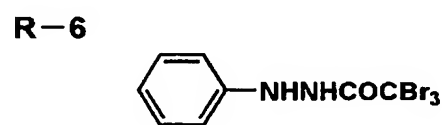
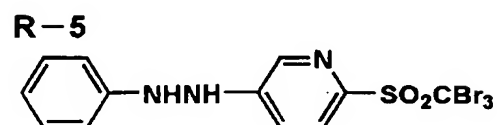
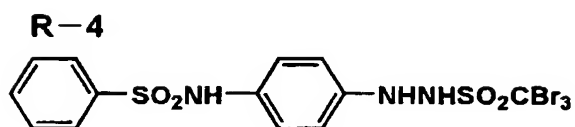
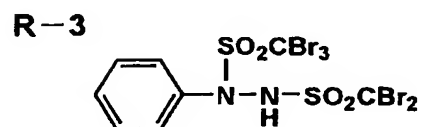
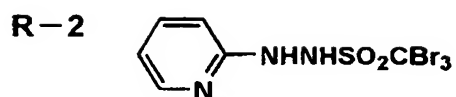
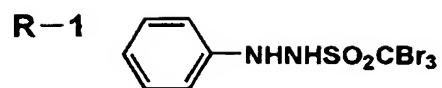
$Z_1$ および $Z_2$ として好ましいのは、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基である。ハロゲン原子の中でも、好ましいのは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましいのは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましいのは、臭素原子である。

#### 【0118】

$Ar$ は上記の基を示すが、アリアル基が好ましく、アリアル基としてはフェニル基、ナフチル基等が好ましい。

#### 【0119】

## 【化 12】



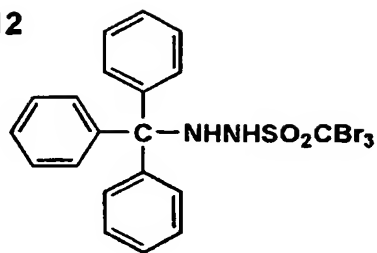
## 【0120】

## 【化 13】

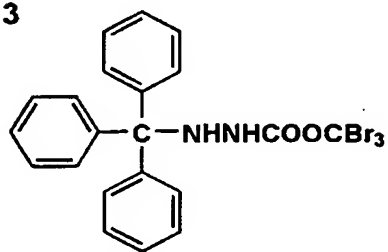
R-11



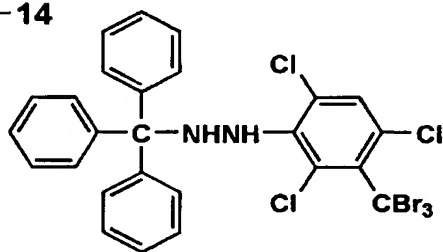
R-12



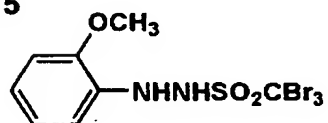
R-13



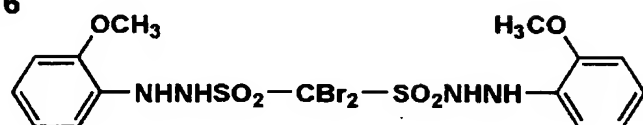
R-14



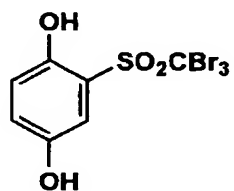
R-15



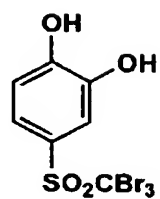
R-16



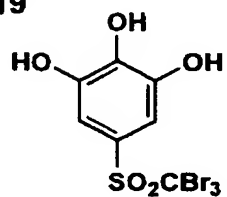
R-17



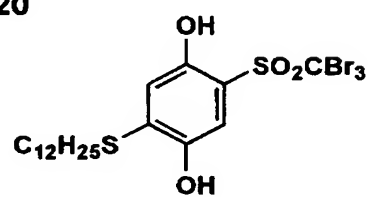
R-18



R-19

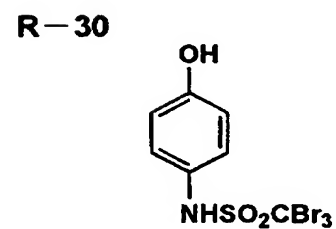
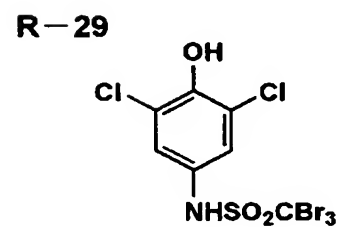
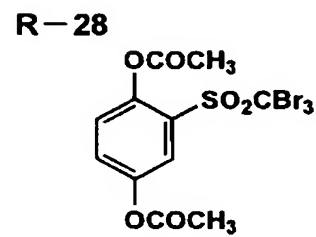
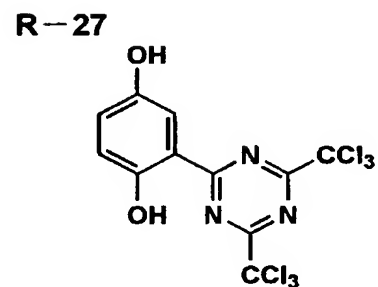
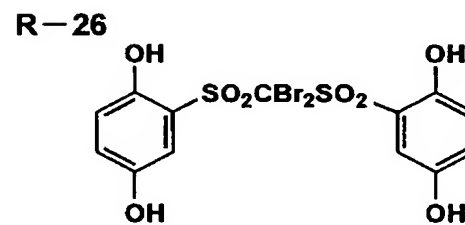
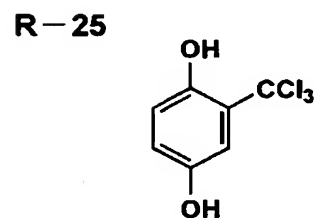
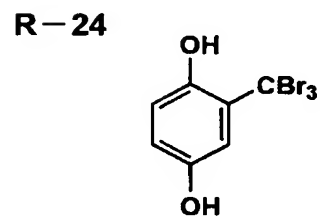
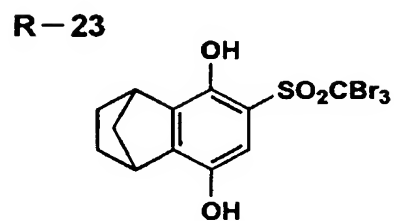
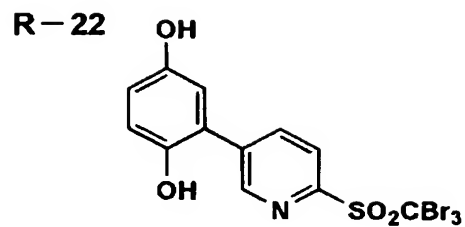
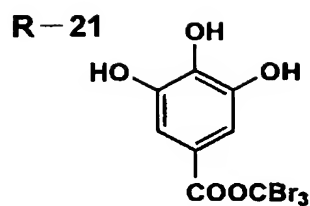


R-20



## 【0121】

## 【化 14】

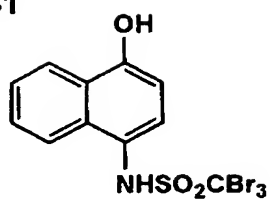


## 【0122】

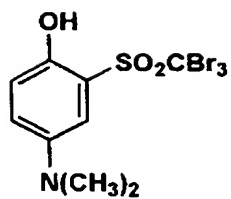


## 【化15】

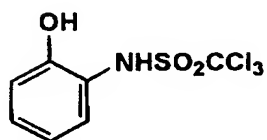
R-31



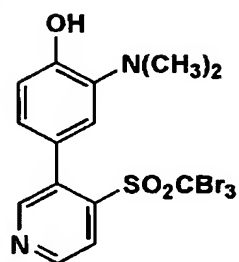
R-32



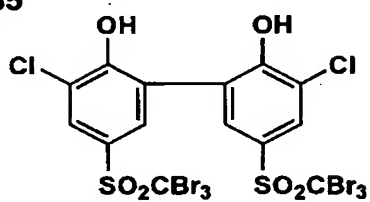
R-33



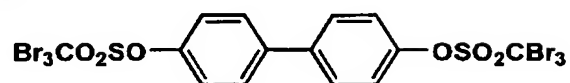
R-34



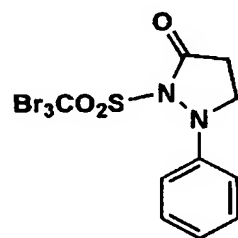
R-35



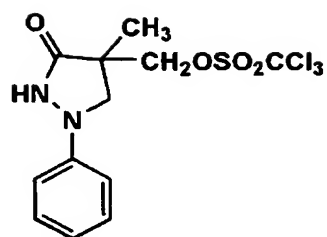
R-36



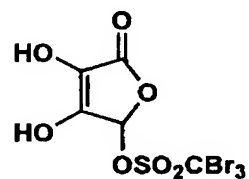
R-37



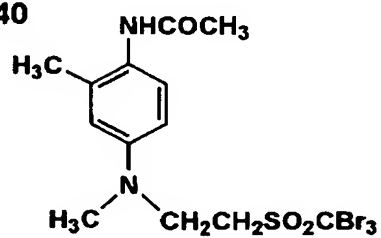
R-38



R-39



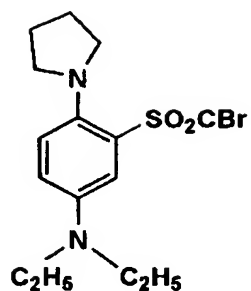
R-40



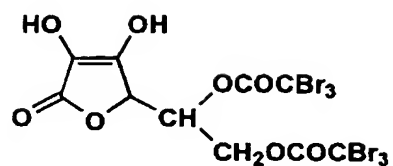
## 【0123】

【化 16】

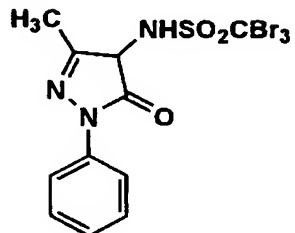
R-41



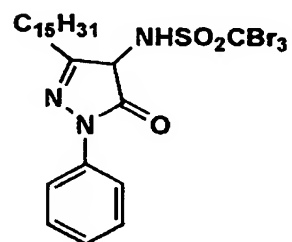
R-42



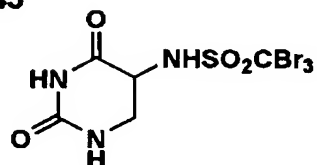
R-43



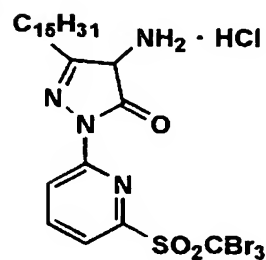
R-44



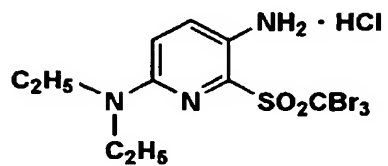
R-45



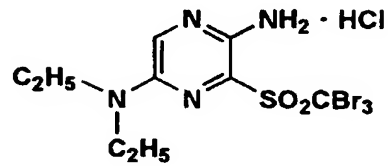
R-46



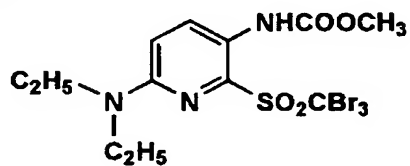
R-47



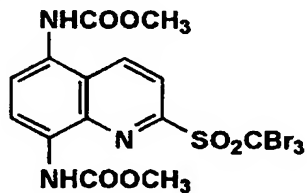
R-48



R-49



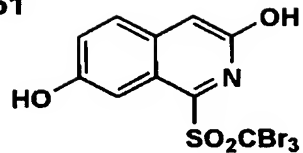
R-50



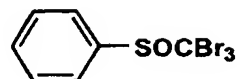
【0124】

【化 17】

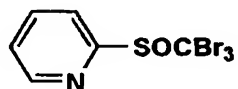
R-51



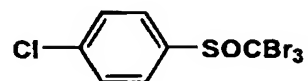
R-52



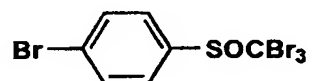
R-53



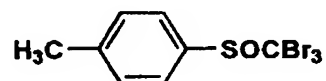
R-54



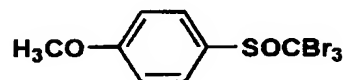
R-55



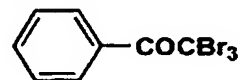
R-56



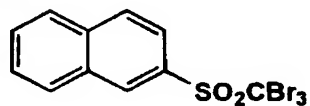
R-57



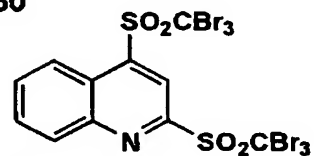
R-58



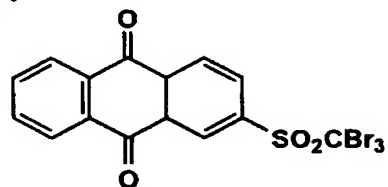
R-59



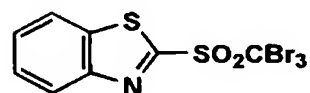
R-60



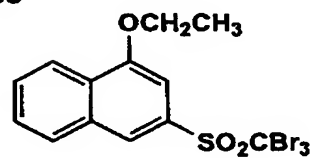
R-61



R-62

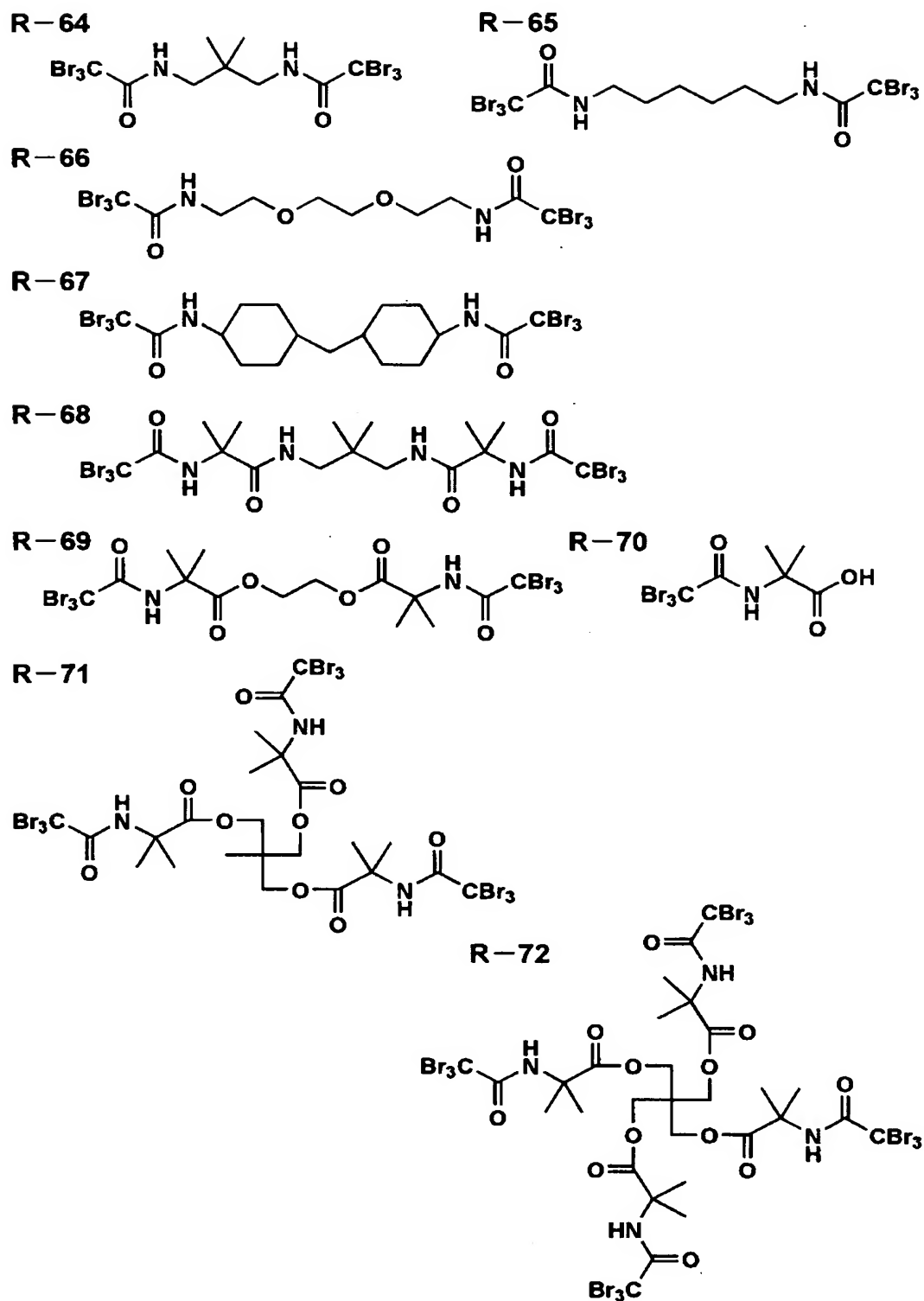


R-63



【0125】

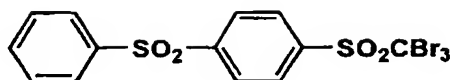
【化 18】



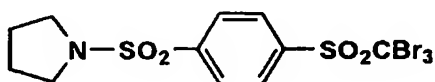
【0126】

## 【化19】

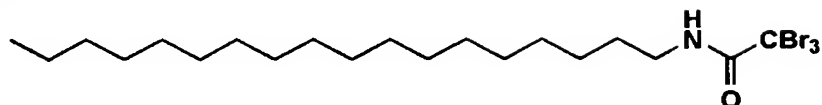
R-73



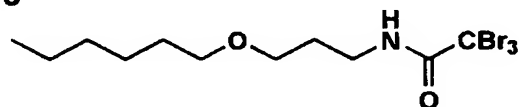
R-74



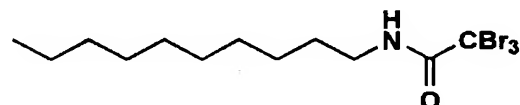
R-75



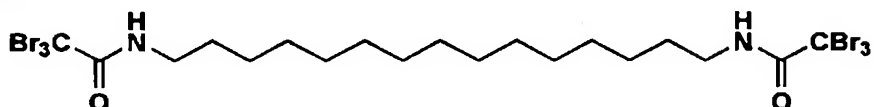
R-76



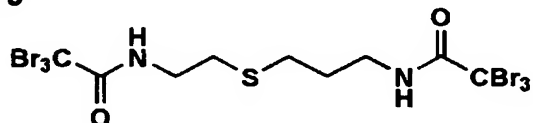
R-77



R-78



R-79



## 【0127】

本発明に係るハロメチル化合物は、公知の方法で合成することができ、また、市販されるものを使用することができる。

## 【0128】

また、本発明のハロメチル化合物は、公知の方法で水に分散することができ、該分散液を用いて本発明の感熱層に含有させることができる。また、熱溶融性微

粒子中に含有させるには、当該微粒子を形成する素材中に溶解してから、これを分散機を用いて水に分散して、画像形成層に用いることができる。

#### 【0129】

ハロメチル化合物の画像形成層中の含有量としては、酸又はラジカルによって色の変化する化合物の0.2～10モル当量、より好ましくは0.5～5モル当量の添加が好ましい。また、これらの化合物の融点としては50～300℃が好ましく、より好ましくは80℃～250℃である。

#### 【0130】

(酸又はラジカルによって変色する化合物)

本発明で用いることのできる酸またはラジカルによって変色する化合物とは、可視領域(400～700nm)において実質的に吸収を有することなく、酸またはラジカルにより、この可視領域に吸収を呈するものを言い、その好ましい例としては、例えば、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン系、チアジン系、オキサジン系、キサンテン系、アンスラキノン系、イミノキノン系、アゾ系、アゾメチン系等の各種色素が有効に用いられる。

#### 【0131】

具体例としては、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイドグリーン、パラフクシン、ビクトリアアピュアブルーBOH(保土ケ谷化学(株)製)、オイルブルー#603(オリエント化学工業(株)製)、オイルピンク#312(オリエント化学工業(株)製)、オイルレッド5B(オリエント化学工業(株)製)、オイルスカーレット#308(オリエント化学工業(株)製)、オイルレッドOG(オリエント化学工業(株)製)、オイルレッドRR(オリエント化学工業(株)製)、オイルグリーン#502(オリエント化学工業(株)製)、スピロンレッドBEHスペシャル(保土ケ谷化学工業(株)製)、m-クレゾールパープル、クレゾールレッ

ド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチルアミノ-フェニルイミノナフトキノン、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-β-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等が挙げられる。

### 【0132】

また、アリアルアミン類の有機染料を用いることができ、好適なアリアルアミン類としては、第一級、第二級芳香族アミンのような単なるアリアルアミンのほかには、ロイコ色素も含まれ、これらの例としては次のようなものが挙げられる。

### 【0133】

ジフェニルアミン、ジベンジルアニリン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-トルイジン、4, 4'-ビフェニルジアミン、o-クロロアニリン、o-ブromoアニリン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、o-ブromo-N, N-ジメチルアニリン、1, 2, 3-トリフェニルジアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、2, 5-ジクロロアニリン、N-メチルジフェニルアミン、o-トルイジン、p, p'-テトラメチルジアミノジフェニルメタン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、1, 2-ジアニリノエチレン、p, p', p''-ヘキサメチルトリアミノトリフェニルメタン（ロイコクリスタルバイオレット）、p, p'-テトラメチルジアミノトリフェニルメタン、p, p'-テトラメチルジアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルカルビノール、p, p'-テトラメチルアミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノフェニルメタン、p, p', p''-ヘキサプロピルトリアミノトリフェニルメタン等。

### 【0134】

上記の他に、画像形成層に用いる素材として含有される樹脂が、クレゾール樹脂など感熱紙、感圧紙等で知られている顕色剤に相当する親油性の樹脂の場合は、トリフェニルメタンラクトン型などのロイコ色素を用いることができる。このようなロイコ色素としては、例えば、クリスタルバイオレットラクトン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチル)アミノフルオラン、マラカイトグリーンラクトン、3,3-ビス(1-エチル-2-メチルドール-3-イル)フタリド、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トリルイジノ)フルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなどが挙げられ、また、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタンも好ましく用いることができる。

#### 【0135】

本発明に係る酸又はラジカルによって変色する化合物は、公知の方法にて合成することができ、また、市販のものを使用することもできる。

#### 【0136】

また、本発明に係る酸又はラジカルによって変色する化合物は、公知の方法で水に分散することができ、該分散液を用いて本発明の感熱層に含有させることができる。また、熱溶融性微粒子中に含有させるには、当該微粒子を形成する素材中に溶解してから、これを分散機を用いて水に分散して、感熱層に用いることができる。

#### 【0137】

当該化合物の添加量は、画像形成層中に0.1～10質量%で用いることが好ましく、より好ましくは0.5～7質量%で使用する。この範囲内で使用することで、膜物性を劣化することなく、良好な焼き出し画像を得ることができる。

#### 【0138】

(画像形成層に含有可能なその他の素材)

本発明に係る画像形成層には、上記説明した各化合物の他に、以下のような素



材を含有させることができる。

#### 【0139】

水溶性樹脂、水分散性樹脂としては、オリゴ糖、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられ、これらのなかでは、オリゴ糖、多糖類、ポリアクリル酸が好ましい。オリゴ糖としては、ラフィノース、トレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトース等を挙げることができるが、特に、トレハロースが好ましい。また、多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。また、ポリアクリル酸としては、分子量3000～100万であることが好ましく、5000～50万であることがより好ましい。

#### 【0140】

本発明に係る画像形成層には、水溶性の界面活性剤を含有させることができる。シリコン系またはフッ素系の界面活性剤を使用することができるが、特に、Si元素を含む界面活性剤を使用することが、印刷汚れを生じる懸念がないため好ましい。界面活性剤の含有量は、親水性層全体（塗布液としては固形分）の0.01～3.0質量%が好ましく、0.03～1.0質量%が更に好ましい。

#### 【0141】

加えて、pH調整のための酸（リン酸、酢酸等）またはアルカリ（水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、リン酸塩等）を含有していても良い。

#### 【0142】

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

#### 【0143】

##### 《基材の作製》

##### 〔基材1の作製〕

厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、50℃の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が $2\text{ g/m}^2$ になるように溶解処理を行い、水洗した後、25℃の0.1質量%塩酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

#### 【0144】

次いで、このアルミニウム板を、塩酸10g/L、アルミを0.5g/L含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が $60\text{ A/dm}^2$ の条件で電解粗面化処理を行った。この際、電極と試料表面との距離は10mmとした。電解粗面化処理は12回に分割して行い、一回の処理電気量（陽極時）を $40\text{ C/dm}^2$ とし、合計で $480\text{ C/dm}^2$ の処理電気量（陽極時）とした。また、各回の粗面化処理の間に、4秒間の休止時間を設けた。

#### 【0145】

電解粗面化した後、50℃に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマットを含めた溶解量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるようにエッチングし、水洗した後、25℃に保たれた10質量%の硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後、水洗した。次いで、20質量%の硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電気量が $150\text{ C/dm}^2$ となるように陽極酸化処理を行い、更に水洗した。

#### 【0146】

次いで、水洗後の表面水をスクイーズした後、50℃に保たれた2.0質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後、80℃で5分間乾燥した。次いで、75℃に保たれた5.0質量%のクエン酸水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後、80℃で5分間乾燥を行った基材1を得た。

#### 【0147】

基材1の表面粗さを、WYKO社製RST Plusを使用し、40倍で測定

した結果、 $R_a$ は $0.57\mu\text{m}$ であった。

【0 1 4 8】

〔基材 2 の作製〕

上記基材 1 の作製において、電解粗面化後のエッチング量を $0.5\text{ g/m}^2$ に変更した以外は同様にして基材 2 を得た。同様にして測定した $R_a$ は、 $0.55\mu\text{m}$ であった。

【0 1 4 9】

〔基材 3 の作製〕

上記基材 1 の作製において、電解粗面化後のエッチング量を $1.0\text{ g/m}^2$ に変更した以外は同様にして基材 3 を得た。同様にして測定した $R_a$ は、 $0.54\mu\text{m}$ であった。

【0 1 5 0】

〔基材 4 の作製〕

上記基材 1 の作製において、電解粗面化後のエッチング量を $1.5\text{ g/m}^2$ に変更した以外は同様にして基材 4 を得た。同様にして測定した $R_a$ は、 $0.53\mu\text{m}$ であった。

【0 1 5 1】

〔基材 5 の作製〕

厚さ $0.24\text{ mm}$ のアルミニウム板（材質 1 0 5 0、調質 H 1 6）を、研磨材として # 8 0 0 メッシュのアルミナとナイロンブラシとを用い、公知の方法でブラシ研磨した。次いで、 $50^\circ\text{C}$ の 1 質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が $4\text{ g/m}^2$ になるように溶解処理を行い水洗した後、 $25^\circ\text{C}$ の 0.1 質量%塩酸水溶液中に 3 0 秒間浸漬して中和処理した後、水洗した。

【0 1 5 2】

その後の電解粗面化処理以降の条件は、上記基材 3 作製と同様にして基材 5 を得た。ただし、電解粗面化処理は、3 回に分割して行い、一回の処理電気量（陽極時）を $60\text{ C/dm}^2$ とし、合計で $180\text{ C/dm}^2$ の処理電気量（陽極時）とした。同様にして測定した $R_a$ は、 $0.62\mu\text{m}$ であった。

【0 1 5 3】

## 〔基材 6 の作製〕

上記基材 3 の作製において、陽極酸化処理後の浸漬表面処理条件を、下記のように変更した以外は同様にして基材 6 を得た。なお、表面粗さは基材 3 と変わらなかった。

## 【0154】

浸漬表面処理として、75℃に保たれた0.2質量%のポリビニルホスホン酸水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後、80℃で5分間乾燥した。

## 【0155】

## 〔基材 7 の作製〕

上記基材 3 の作製において、陽極酸化処理後の浸漬表面処理条件を、下記のように変更した以外は同様にして基材 7 を得た。なお、表面粗さは基材 3 と変わらなかった。

## 【0156】

浸漬表面処理として、70℃に保たれた0.5質量%のリン酸水素二ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後、80℃で5分間乾燥した。

## 【0157】

## 〔基材 8 の作製〕

上記基材 3 の作製において、陽極酸化処理後の浸漬表面処理条件を、下記のように変更した以外は同様にして基材 8 を得た。なお、表面粗さは基材 3 と変わらなかった。

## 【0158】

浸漬表面処理として、70℃に保たれた0.5質量%の3号ケイ酸ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後、80℃で5分間乾燥した。

## 【0159】

## 〔基材 9 の作製：比較〕

前記基材 1 の作製において、電解粗面化後のエッチング処理を、60℃に保たれた20質量%の硫酸水溶液中に120秒浸漬し、水洗した後、中和処理を行わなかった以外は同様にして、基材 9 を得た。同様にして測定したRaは0.57μmであった。

## 【0160】

〔基材10：比較〕

前記基材5の作製において、電解粗面化後のエッチング処理を、60℃に保たれた20質量%の硫酸水溶液中に120秒浸漬し、水洗した後、中和処理を行わなかった以外は同様にして、基材10を得た。同様にして測定したRaは0.64μmであった。

## 【0161】

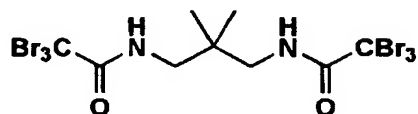
《画像形成層塗布液の調製》

〔酸発生剤分散液の調製〕

下式で表される酸発生剤の15gと、ポリビニルアルコール（PVA117、クラレ社製）10%水溶液の30gと、エタノールの1.0gと、純水の24gとを混合して、サンドグラインダーで3時間分散した。分散にはジルコニアビーズを用い、分散時の回転数は4000rpmで行った。次いで、得られた分散液を、固形分として10質量%になるように純水で希釈し、濾過して酸発生剤分散液を調製した。

## 【0162】

【化20】



## 【0163】

〔画像形成層塗布液の調製〕

表1に記載の構成からなる画像形成層塗布液A～Hを調製した。

## 【0164】

なお、表1に記載の各略称の詳細は、以下の通りである。

添加剤1：カルナウバワックスエマルジョン A118（平均粒径：0.3μm、岐阜セラック社製、固形分濃度：40質量%）

添加剤2：ポリメチルメタクリレートエマルジョン エポスター MX-05

0 W (平均粒径: 90 nm、日本触媒社製、固形分濃度: 10 質量%)

添加剤 3: アクリロニトリル・スチレン・アクリル酸アルキル・メタクリル酸共重合体エマルジョン ヨドゾール GD87B (日本 NSC 社製、固形分濃度: 35 質量%)

添加剤 4: トレハロース粉体 トレハ (林原商事社製、融点 97℃、固形分濃度: 10 質量%)

添加剤 5: ポリアクリル酸 ジュリマー AC-10S (日本純薬社製、固形分濃度: 40 質量%)

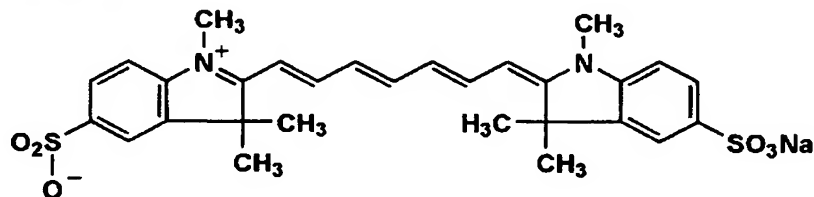
添加剤 6: 酸褪色色素 BOH (保土谷化学社製、固形分濃度: 1 質量%)

添加剤 7: Cu-Fe-Mn 系金属酸化物黒色顔料 TM-3550 ブラック粉体 (大日精化工業社製、平均粒径約 0.1 μm、固形分濃度: 40 質量%)

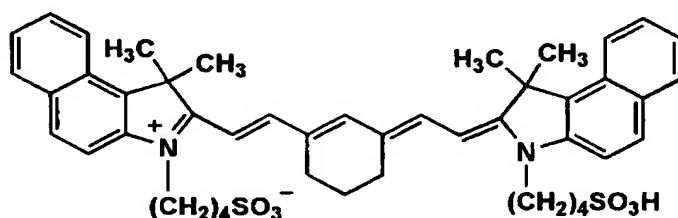
【0165】

【化21】

光熱変換色素1



光熱変換色素2



【0166】

【表 1】

添加剤 (質量%)	画像形成層塗布液							
	A	B	C	D	E	F	G	H
添加剤 1	14.00	14.88	—	—	14.35	14.00	—	13.13
添加剤 2	—	—	59.50	—	—	—	56.00	—
添加剤 3	—	—	—	17.00	—	—	—	—
添加剤 4	7.00	—	—	—	—	—	—	7.00
添加剤 5	—	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	—
光熱変換色素 1	0.70	0.70	0.70	0.70	—	—	—	—
光熱変換色素 2	—	—	—	—	0.70	0.70	0.70	—
酸発生剤分散体	—	—	—	—	2.10	2.10	2.10	—
添加剤 6	—	—	—	—	—	14.00	14.00	—
添加剤 7	—	—	—	—	—	—	—	2.63
純水	78.30	83.55	38.93	81.43	81.98	68.33	26.33	77.25
固形分濃度	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00

【0167】

## 《印刷版材料の作製》

上記作製した各基材と上記調製した各画像形成層塗布液とを、表 2 に記載の組み合わせで、かつ表 2 に記載の画像形成層乾燥付量となるようにして、塗布を行い、印刷版材料 1～20 を作製した。なお、基材上に画像形成層を塗設した後の乾燥は、55℃3 分間で行った。また、各印刷版材料は、乾燥後、40℃で 24 時間のエイジング処理を行った。

【0168】

## 《画像形成》

上記作製した各印刷版材料に、赤外線レーザーを用いて露光を行って画像形成した。露光には、波長 830 nm、スポット径約 18  $\mu$ m のレーザービームを用い、レーザービームの焦点を印刷版材料表面に合わせて、露光エネルギーを 300 mJ/cm<sup>2</sup>とした条件で、2400 dpi でベタ露光部と 1% から 99% までの網点を含む画像を形成した。なお、ここでいう dpi とは、2.54 cm 当たりのドット数を表す。

【0169】

## 《各特性の評価》

上記で形成した画像について、以下に記載の各評価を行った。

【0 1 7 0】

〔露光可視画性の評価〕

上記形成した画像について、露光部と未露光部との判別性を目視観察し、下記の基準に則り露光可視画像性の評価を行った。

【0 1 7 1】

○：目視で容易に判別が可能である

△：目視で判別がほぼ可能である

×：目視での判別が困難である

〔印刷適性の評価〕

下記に記載の印刷方法 1 及び印刷方法 2 について、機上現像性及び地汚れの評価を行った。

【0 1 7 2】

(印刷方法)

〈印刷方法 1〉

印刷機として三菱重工業社製 D A I Y A 1 F - 1 を用い、版胴に各印刷版材料を取り付け、コート紙、湿し水：アストロマーク 3（日研化学研究所製）の 2 質量％、インク：T K ハイエコー M 紅（東洋インキ社製）を使用して印刷を行った。印刷開始のシーケンスは、P S 版の印刷シーケンスで行い、特別な機上現像操作は行わなかった。

【0 1 7 3】

〈印刷方法 2〉

上記印刷方法 1 で用いたインクを、T K ハイエコー S O Y 1 紅（東洋インキ社製）に変更した以外は同様にして印刷を行った。

【0 1 7 4】

(評価項目)

〈機上現像性の評価〉

ベタ画像部に適性濃度のインクが着肉し、かつ 9 5 % の網点が開き、更に地汚れがない印刷物が得られるまでの刷り出し枚数を求め、下記の基準に則り機上現



像性の評価を行った。

【0 1 7 5】

- ◎：刷り出し枚数が1 0 枚未満
- ：刷り出し枚数が1 0 枚以上、2 5 枚未満
- △：刷り出し枚数が2 5 枚以上、5 0 枚未満
- ×：刷り出し枚数が5 0 枚以上、1 0 0 枚未満
- ××：刷り出し枚数が1 0 0 枚以上

〈地汚れ1の評価〉

1 0 0 枚印刷した時点での地汚れを目視観察し、下記の基準に則り評価した。

【0 1 7 6】

- ：地汚れなしで良好
- △：わずかに地汚れあり
- ×：地汚れあり

〈地汚れ2の評価〉

3 0 0 0 枚印刷した時点での地汚れを目視観察し、下記の基準に則り評価した

。

【0 1 7 7】

- ：地汚れなしで良好
- △：わずかに地汚れあり
- ×：地汚れあり

以上により得られた結果を、表 2 に示す。

【0 1 7 8】

【表 2】

印刷版材料 番号	基材 番号	画像形成層		露光可視画性	印刷方法 1			印刷方法 2			備 考
		塗布液	付量(g/m <sup>2</sup> )		機上現像性	地汚れ 1	地汚れ 2	機上現像性	地汚れ 1	地汚れ 2	
1	1	A	0.6	△	○	○	○	○	○	○	本発明
2	2	B	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
3	3	A	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
4	3	B	0.5	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
5	3	C	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
6	4	B	0.6	△	◎	○	○	◎	○	○	本発明
7	5	A	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
8	5	B	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
9	5	D	0.8	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
10	6	B	0.6	△	○	○	○	◎	○	○	本発明
11	7	A	0.6	△	◎	○	○	◎	○	○	本発明
12	8	B	0.6	△	◎	○	○	◎	○	○	本発明
13	3	E	0.6	○	○	○	○	◎	○	○	本発明
14	3	F	0.6	○	○	○	○	◎	○	○	本発明
15	5	E	0.8	○	○	○	○	◎	○	○	本発明
16	5	G	0.6	○	○	○	○	○	○	○	本発明
17	9	A	0.6	△	△	○	△	△	○	△	比較例
18	9	C	0.5	△	×	○	×	×	○	×	比較例
19	10	G	0.6	△	×	×	×	×	×	×	比較例
20	3	H	1.0	×	△	○	○	△	○	○	比較例

【0179】

表 2 より明らかなように、本発明で規定する構成からなる印刷版材料は、比較

例に対し、インク種の違いに関係なく、良好な刷り出し性を示し、かつ、刷り出しから地汚れがなく、かつ刷り込んでいっても地汚れの発生がないことが分かる。

### 【 0 1 8 0 】

#### 【発明の効果】

本発明により、機上現像性、地汚れ及び露光可視画性が改良された赤外線レーザー露光により画像記録が可能な印刷版材料を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、機上現像性、地汚れ及び露光可視画性が改良された赤外線レーザー露光により画像記録が可能な印刷版材料を提供することにある。

【解決手段】 電解粗面化処理及び陽極酸化処理が施されたアルミニウム基板上に、印刷機上で現像可能な熱可塑性微粒子と光熱変換色素とを含む画像形成層を有する印刷版材料において、該画像形成層が赤外線レーザー露光により色相を変化させる機能を有し、かつ該アルミニウム基板が電解粗面化処理を行った後、アルカリ水溶液によるエッチング処理が施されていることを特徴とする印刷版材料。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 0 6 3 4
受付番号	5 0 2 0 1 8 8 2 6 3 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月12日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 0 6 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社